

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-202257  
 (43)Date of publication of application : 23.07.1992

(51)Int.Cl. C08L 81/00  
 C08J 5/18  
 C08L 79/04  
 D01F 6/74  
 D01F 6/94  
 // C08L 81/00

(21)Application number : 02-331875  
 (22)Date of filing : 29.11.1990

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
 (72)Inventor : TAKEDA HIROSHI  
 KAJIYAMA CHISATO  
 MOTOOKA MASANORI

(54) WHOLLY AROMATIC HETEROCYCLIC POLYMER COMPOSITION, FIBER AND FILM PRODUCED THEREFROM, AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. excellent in homogeneity, stability, etc., by dissolving a combination of two specific polymers selected from different groups, each group consisting of a benzothiazole-based, a benzoxazole-based, and a benzimidazole-based polymer, in polyphosphoric acid, etc., in such a manner that no liq. crystalline phase is observed.

CONSTITUTION: A first polymer selected from the group consisting of polybenzothiazole, polybenzoxazole, and polybenzimidazole, and a second polymer selected from the group consisting of poly-p-phenylenebenzobisbenzothiazole, poly-p-phenylenebenzobisbenzoxazole, and poly-p-phenylenebenzobisbenzimidazole are dissolved in polyphosphoric acid, methanesulfonic acid, sulfuric acid, or a mixture of them in such a manner that no liq. crystalline phase is observed, thereby giving a wholly arom. heterocyclic polymer compsn. The compsn. is spun and posttreated thermally to give a fiber having high mechanical strengths, a high Young's modulus, etc.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## ② 公開特許公報 (A) 平4-202257

③ Int.Cl.<sup>5</sup>  
 C 08 L 81/00  
 C 08 J 5/18  
 C 08 L 79/04  
 D 01 F 6/74  
 6/94  
 // C 08 L 81:00

識別記号 庁内整理番号  
 L R F 7167-4J  
 C E Z 8517-4F  
 L R A 8830-4J  
 A 7199-3B  
 Z 7199-3B  
 Z 7199-4L

④公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑤発明の名称 全芳香族ヘテロ環状高分子組成物、その繊維、フィルムおよび製造方法

⑥特 願 平2-331875

⑦出 願 平2(1990)11月29日

⑧発 明 者 竹 田 弘 福岡県福岡市東区美和台5丁目9番10号  
 ⑨発 明 者 梶 山 千 里 福岡県福岡市東区箱崎1丁目28番1号  
 ⑩発 明 者 本 岡 正 則 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
 ⑪出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 ⑫代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

## 明 細 題

記載の全芳香族ヘテロ環状高分子組成物。

## 1. 発明の名称

全芳香族ヘテロ環状高分子組成物、  
その繊維、フィルムおよび製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 【A】ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾイミダゾール異なる群から選ばれる第1のポリマーと、  
 【B】ポリp-フェニレンベンゾピスベンゾチアゾール、ポリp-フェニレンベンゾピスベンゾオキサゾールおよびポリp-フェニレンベンゾピスベンゾイミダゾールよりなる群から選ばれる第2のポリマーと、  
 またはこれらの混合物に、液晶相が観察されない状態で溶解されていることを特徴とする全芳香族ヘテロ環状高分子組成物。  
 (2) 前記第2のポリマーが、前記第1のポリマー100重量部に対し、20～200重量部の量で溶融されていることを特徴とする請求項第1項に

(3) 組成物中において、第1のポリマーと第2のポリマーとが、合計で1～50重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項第1項または

第2項に記載の全芳香族ヘテロ環状高分子組成物。

(4) 請求項第1項ないし第3項のいずれかに記載された全芳香族ヘテロ環状高分子組成物からなることを特徴とする繊維。

(5) 前記全芳香族ヘテロ環状高分子組成物を紡糸した後、熱処理することを特徴とする全芳香族ヘテロ環状高分子繊維の製造方法。

(6) 請求項第1項ないし第3項のいずれかに記載された全芳香族ヘテロ環状高分子組成物からなることを特徴とするフィルム。

(7) 前記全芳香族ヘテロ環状高分子組成物をフィルム状に成形した後、熱処理することを特徴とする全芳香族ヘテロ環状高分子フィルムの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、均一で、かつ安定であり、しかも相

分離しない全芳香族ヘテロ環状高分子組成物に関する、さらにこの全芳香族ヘテロ環状高分子組成物から得られる繊維、フィルムおよびこのような繊維、フィルムの製造方法に関する。

#### 発明の技術的背景

近年耐熱性樹脂として、ポリイミド樹脂に代わってポリベンゾチアゾール類、ポリベンゾオキサゾール類またはポリベンゾイミダゾール類などの全芳香族ヘテロ環状高分子化合物が注目されている。全芳香族ヘテロ環状高分子化合物は、耐熱性に優れていると共に、すでに知られているようにポリイミド樹脂とは異なり、耐加水分解性にもきわめて優れている。

このような全芳香族ヘテロ環状高分子化合物は、剛直な骨格構造を有しており、適当な溶媒を用いることにより、その溶液は液晶性を示すようになる。このような液晶溶液を紡糸、または成形することにより、全芳香族ヘテロ環状高分子化合物からなる液晶性繊維またはフィルムが得られ、この繊維、フィルムは液晶性を有している。

紡糸法を採用して紡糸されているのが一般的である。

ところで、このような反応液中には、全芳香族ヘテロ環状高分子化合物が、通常は5～20重量%の高濃度で含有されており、このような高濃度液中では全芳香族ヘテロ環状高分子化合物は、反応液中で液晶相を形成していることがある。また、液晶相を形成していない場合であっても、この高分子化合物は相互に高い凝集状態（たとえば配向状態）にあり、ある種のドメイン構造を形成している。そしてこのような反応液を紡糸すると、高分子化合物が凝集あるいは配向した状態またはそれに近い構造をほとんどそのまま有するような繊維が得られる。

このためこのようにして得られた繊維、フィルムは、耐熱性の点では、ポリイミド樹脂から得られるそれらと同等もしくはそれ以上の耐熱性を示すにもかかわらず、非常に脆く、加工性が著しく低いと言う問題点を有している。また、このように、上記のような相分離をおこしている反応液を

たとえば、特公昭60-500538号公報などには、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジチオール・ジハイドロクロライド、4,6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジオール・ジハイドロクロライドあるいは1,2,4,5-テトラアミノベンゼン・テトラハイドロクロライド等とテレフタル酸との反応浴媒を用いて重合させることにより、ポリベンゾチアゾール類、ポリベンゾオキサゾール類、ポリベンゾイミダゾール類などの全芳香族ヘテロ環状高分子化合物を製造することができる事が記載されている。

このような全芳香族ヘテロ環状高分子化合物からたとえば繊維を製造するに際しては、反応浴媒から生成した全芳香族ヘテロ環状高分子を析出させて分離すると、再び有機浴媒に溶解させることができないため、上記のようにして反応を行つて得られた反応液をそのままあるいは希釈して紡糸原液として使用し、ウェット・スピニング法（混式紡糸法）あるいはドライ・ジェット／ウェット・スピニング法（乾湿式紡糸法）と呼ばれる

そのまま紡糸して得られる繊維、フィルムは、均一性が低くなり、また結晶性も低い。

このように上記のような全芳香族ヘテロ環状高分子化合物の繊維に関する従来技術においては、全芳香族ヘテロ環状高分子化合物の有している耐熱性および耐加水分解性などの優れた特性を有効に利用できなかった。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、均一で、安定性が高く、かつ相分離しない全芳香族ヘテロ環状高分子組成物、およびこれから得られる繊維、フィルムを提供するとともに、このような繊維、フィルムを製造する方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る全芳香族ヘテロ環状高分子組成物は、

[A] ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾイミダゾールよりなる群

から選ばれる第1のポリマーと、

[B] ポリp-フェニレンベンゾビスベンゾチアゾール、ポリp-フェニレンベンゾビスベンゾオキサゾールおよびポリp-フェニレンベンゾビスベンゾオキサゾールよりなる群から選ばれる第2のポリマーとがポリリン酸、メタンスルホン酸、磷酸またはこれらの混合物に、液相が観察されない状態で溶解されていることを特徴としている。

本発明に係る繊維は、上記のような全芳香族へテロ環状高分子組成物からなることを特徴としている。

この全芳香族へテロ環状高分子繊維の製造方法は、全芳香族へテロ環状高分子組成物を紡糸した後、熱処理することにより製造することができる。

本発明に係るフィルムは、上記のような全芳香族へテロ環状高分子組成物からなることを特徴としている。

さらに、この全芳香族へテロ環状高分子組成物フィルムは、全芳香族へテロ環状高分子組成物をフィルム状に成形した後、熱処理することにより

製造することができる。

本発明に係る全芳香族へテロ環状高分子組成物は、均一性に優れ、安定で、相分離しない。

また本発明に係る繊維またはフィルムは、上記のように相間離離を起こすことがなく安定で、均一な組成物を用いて調製されているため、均一性に優れており、結晶性が高い。

さらに本発明の繊維またはフィルムの製造方法によれば、内部組織が緻密化され、かつ均質化された繊維またはフィルムが得られるとともに、こうして製造されたフィルムおよび繊維は、機械的強度、ヤング率が高く、伸度が低いという特性を有するようになる。

#### 発明の具体的説明

以下本発明の全芳香族へテロ環状高分子組成物、これから得られる繊維、フィルムおよび製造方法について具体的に説明する。

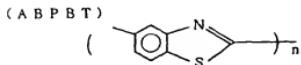
まず本発明に係る全芳香族へテロ環状高分子組成物について説明する。このような全芳香族へテロ環状高分子組成物は、

[A] ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾイミダゾールよりなる群から選ばれる第1のポリマーと、

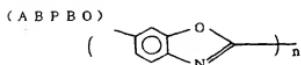
[B] ポリp-フェニレンベンゾビスベンゾチアゾール、ポリp-フェニレンベンゾビスベンゾオキサゾールおよびポリp-フェニレンベンゾビスベンゾオキサゾールよりなる群から選ばれる第2のポリマーとを含有している。

このような第1のポリマーとしては、具体的には下記のような全芳香族へテロ環状高分子組成物を挙げることができる。

ポリ(2,6-ベンゾチアゾール)

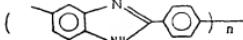


ポリ(2,5-ベンゾオキサゾール)



ポリ(2,5(6)-ベンゾイミダゾール)

(A B P B I)



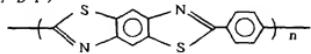
本発明においては、上記のような第1のポリマーのうちから少なくとも1種類のポリマーを選択して使用する。したがって第1のポリマーとしては、上記3種類から1種類のポリマーを選択して使用することもできるし、2種類以上のポリマーを組み合わせて使用することもできる。2種類以上の第1のポリマーを組み合わせて使用する場合、2種類以上の第1のポリマーを、たとえば、以下に記載する方法等により、それぞれ個別に合成して、得られた反応液を混合し、この反応液を所定の濃度に希釈する方法により2種類以上の第1のポリマーを含有する溶液を得ることができる。

さらに本発明において、第1のポリマーは、第1のポリマーを形成し得る2種類以上のコモノマーおよび/またはポリマーの共存下に、これらを共重合させることにより得られる共重合体で

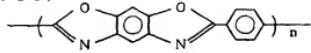
あってもよい。また、第1のポリマーは、こうして得られる共重合体にさらに他の第1のポリマーを加えた組成物であってもよい。

本発明に係る第2のポリマーとしては、具体的には下記のような全芳香族ヘテロ環状高分子組成物を挙げることができる。

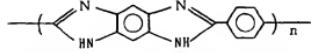
ポリ(p-フェニレンベンゼンブисチアゾール)  
(PBT)



ポリ(p-フェニレンベンゼンブисオキサゾール)  
(PBO)



ポリ(p-フェニレンベンゼンブисイミダゾール)  
(PBI)



本発明においては、上記のような第2のポリマーのうちから少なくとも1種類のポリマーを選択

して使用する。したがって第2のポリマーとしては、上記3種類から1種類のポリマーを選択して使用することもできるし、2種類以上のポリマーを組み合わせて使用することもできる。2種類以上の第2のポリマーを組み合わせて使用する場合、2種類以上の第2のポリマーを、たとえば、以下に記載する方法等により、それぞれ個別に合成して、得られた反応液を混合し、この反応液を所定の温度に加热する方法により2種類以上の第2のポリマーを含有する溶液を得ることができる。

さらに本発明において、第2のポリマーは、第2のポリマーを形成し得る2種類以上のコモノマーおよび/またはポリマーの共存下に、これらを共重合させることにより得られる共重合体であってもよい。また、第2のポリマーは、こうして得られる共重合体にさらに他の第1のポリマーを加えた組成物であってもよい。

本発明の組成物を構成する上記のような全芳香族ヘテロ環状高分子化合物を調製する方法については特に制限はなく、公知の種々の反応を利用す

ることができる。たとえば、このような全芳香族ヘテロ環状高分子化合物のうち、上記ポリ(2,6-ベンゾオキサゾール) (ABPB0は)、3-アミノ-4-ヒドロキシベンズイックアシド・ハイドロクロライド(AHHAH)を、ポリリン酸の存在下で反応させることにより合成することができる。

ABPB T、ABPB I等も上記の方法に準じて製造することができる。

またPBTは、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンゾチオール・ジハイドロクロライド(DABDT)とテレフタル酸(TA)とを、ポリリン酸の存在下で反応させることにより合成することができる。

さらにPBOは、4,6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジオール・ジハイドロクロライド(DAR)とテレフタル酸(TA)とを、ポリリン酸の存在下で反応させることにより合成することができる。

PBI等も上記の方法に準じて製造することができる。

上記の反応の際に用いられるポリリン酸は、この反応において、反応触媒として作用すると共に、

反応触媒としても作用することがある。

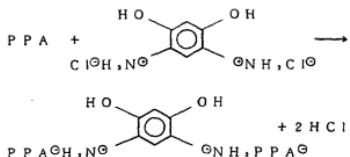
ここで、ポリリン酸(PPA)は一般に次式で表わすことができる。



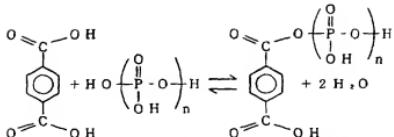
上記のようなポリリン酸はオルトリリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )を加熱して脱水縮合する方法および五酸化リン( $\text{P}_2\text{O}_5$ )に所定量の水を加えた後、加熱する方法等により調製することができる。

このようなポリリン酸は、ポリメリックなプロトン酸であり、かつ酸無水物であって、室温で無色透明で粘稠なシロップ状態で存在している。

たとえば、全芳香族ヘテロ環状高分子化合物を合成する際の反応条件等を、ポリリン酸(PPA)に、4,6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジオール・ジハイドロクロライド(DAR)とテレフタル酸(TA)とを添加して合成する場合を例にとって説明する。PPA中にDARを添加して減圧下に50～80℃に約20時間加熱すると、次式に示すようにDARから塩化水素が除去されると共に、DARにPPAが付加する。



またボリリン酸(PPA)にテレフタル酸(TA)を添加すると、次式に示すようにTAとPPAとの付加物が生成する。



ついで、このような混合液を不活性ガス流中で攪拌しながらさらに加熱する。この場合、反応は、80～100℃で行ない、さらに一旦

であってもよいし、異なるてもよい。したがって、本発明においては上記のようにして得られた反応液を、ボリリン酸、メタンスルホン酸および／または硫酸を用いて希釈することができる。なお上記のボリリン酸、メタンスルホン酸および硫酸以外にも、紡糸原液の特性を損なわない範囲内で、クロロ硫酸、トリフルオロ硫酸等の極性溶媒を使用することもできる。上記のように全芳香族ヘテロ環状高分子が、ボリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸またはこれらの混合物に、1～50重量%、好ましくは2～20重量%の濃度となるように希釈される。

このような希釈は、下記のような第1のポリマーと第2のポリマーとの混合に先だって行なわれてもよいし、混合の後で行なれてもよい。

このような本発明に係る全芳香族ヘテロ環状高分子組成物は、上記のような[A]第1のポリマー反応液または希釈液と、[B]第2のポリマー反応液または希釈液とを含有しているが、この組成物では、[B]第2のポリマーが、[A]

100～180℃の温度で行った後、引続き180～200℃の温度で行なうことが好ましい。

このようにして反応を行うことにより、反応の進行とともに、反応液の粘度が次第に上昇する。すなわち、上記のような条件で反応させることにより、30℃のメタンスルホン酸中で測定した極限粘度[η]が、通常2～50dl/gの範囲内にある全芳香族ヘテロ環状高分子化合物を得ることができる。

そして、上記のようにして反応を行うことにより、反応液中における全芳香族ヘテロ環状高分子化合物の濃度は、通常2～50重量%になる。

上記のような濃度の全芳香族ヘテロ環状高分子化合物のPPA溶液は、溶液中で全芳香族ヘテロ環状高分子化合物が液晶相を形成し、直交ニコル下で偏光が観察される。

本発明の組成物は、たとえば上記のようにして調製された反応液を液晶が観察されない濃度まで希釈することにより調製することができる。

ここで使用される希釈液は、反応溶液と同一

第1のポリマー100重量部に対して、20～200重量部、好ましくは30～150重量部の量で含有される。

このような全芳香族ヘテロ環状高分子組成物は、均一性に優れ、安定で、相分離しない。

本発明に係る全芳香族ヘテロ環状高分子繊維の製造方法は、上記のような組成物を、たとえばウェット・スピニング法、ドライ・ジェット／ウェット・スピニング法を採用して紡糸する。

紡糸に際しては、本出願人が先に特願平1-238559号明細書において開示した方法を用いることができる。

具体的には、たとえば、上記のような組成物の粘度を1.00～5×10<sup>-4</sup>ポイズとし、この溶液を平均流速5×10<sup>-3</sup>～5×10<sup>-4</sup>cm/sec、好ましくは10<sup>-3</sup>～2×10<sup>-4</sup>cm/secでノズルを通過させて凝固浴に吐出して紡糸することによって、耐屈曲疲労性が向上した全芳香族ヘテロ環状高分子組成物を得ることができる。ここで、紡糸に用いられる溶液粘度は、溶質である高分子の分子量、

溶胶濃度、溶胶温度、溶媒の種類等を考慮して、適宜設定することができる。この溶胶粘度は、纺糸ノズル通過時に剪断力によって破壊あるいは細分化された溶液中の高分子の規則的な凝集状態がノズル通過後再形成されるのに要する時間、すなわちその緩和時間の大きさに關係する。

このような緩和時間を考慮すると、この溶胶の粘度を $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ ボイズの範囲内にすることが好ましい。上記溶液の粘度を上記範囲内にすることにより、纺糸時における溶液の流動性が良好であるとともに、耐屈曲疲労性に優れた繊維が得られる。

また溶液の濃度は、溶液の粘度を決める要因の一つでもあるが、同時に形成される繊維の緻密さを決定するもっとも重要な因子である。このため本発明では、上記溶液中において、液晶が観察されない濃度に第1のポリマーおよび第2のポリマーの濃度を設定する。そして、具体的には上記溶液を1~50重量%、好ましくは2~20重量%としている。溶液の濃度が上記のような範囲である。

$5 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ でノズルを通過させて凝固浴に吐出させることによって、纺糸時に溶液中の凝集構造を破壊あるいは細分化し、しかもこの凝集構造が再形成されない間に固化することができ、耐屈曲疲労性に優れた繊維を得ることができる。

このように纺糸溶液の粘度、濃度、および纺糸時の平均流速を上記のような範囲に制御することによって耐屈曲疲労性に優れた全芳香族ヘテロ環状高分子繊維を得ることができる。

本発明では、凝固浴として水浴を用いることが好ましい。そして凝固浴中に吐出された糸は水中で溶媒を除去する。本発明の方法により得られた繊維は、ポリイミド繊維と同等ともしくはそれ以上の耐熱性を有している。しかも、本発明の方法により得られた繊維は、ポリイミドと異なり耐加水分解性に優れ、水と接触しても加水分解されることがない。

このようにして得られた繊維（凝固糸）は、水中から引き上げられた後、乾燥することができる。このような乾燥は、乾燥温度を通常は20~100

ると、纺糸時における溶液の流動性が良好になるとともに、しかも機械的強度に優れた繊維を得ることができる。

さらに本発明では、上記溶液を平均流速を通常は、 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ 、好ましくは $10^3 \sim 2 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ の範囲内に設定し、この流速でノズルを通過させて凝固浴に吐出して纺糸している。

すなわち、ノズルを通過するときに溶液が受けた剪断力を上記範囲内にすることにより、韧性、緻密性かつ均質性に優れた繊維を得ることができ。さらに詳細すれば、平均流速を上記範囲に保つことによって溶液中に形成されている高分子化合物の凝集構造を破壊あるいは細分化し、かつ纺糸原液を安定した状態で吐出させることができる。平均流速が $5 \times 10^3 \text{ cm/sec}$ 以上になると、この凝集構造の充分に破壊されないことがあり、また平均流速が $5 \times 10^4 \text{ cm/sec}$ 以下になると溶液の流れが不安定となる。

以上のようにして溶液を平均流速 $5 \times 10^4 \sim$

$0^\circ\text{C}$ の範囲、乾燥時間を通常は1分間以上に設定して行われる。そして好ましくは繊維（乾燥糸）中の水分の含有率が、通常は0.1重量%以下、好ましくは0.01重量%以下となるように乾燥させる。

本発明においては、上記のようにして得られた繊維を熱処理する。

このような熱処理をする際は、 $450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で10秒~3分間行うのが好ましく、さらに $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ の温度で10秒~60秒間行うのが好ましく。

通常、 $600^\circ\text{C}$ 以上で長時間（たとえば600°Cで1分以上）加熱すると、上記のような繊維はその一部が熱分解し始めるが、本発明の熱処理条件においては繊維の熱分解は起こらず、このような熱処理によって繊維内に形成されている空隙が減少し、かつ繊維を構成する高分子化合物の結晶化度が向上する。したがって、このような熱処理をすることによって、繊維の韧性が向上する。

上記のような熱処理は、種々の装置を用いて行

うことができる。

このようにして得られた繊維は、そのまま使用することもできるが、さらに必要に応じて延伸することもできる。またこのような延伸は、上記のような熱処理の前に行ってもよいし、熱処理の後に行ってもよい。

このような延伸は、延伸倍率を通常は1～200%の範囲、延伸温度を通常は20～500°Cに設定して行われる。なお、延伸を行った後、得られた延伸繊維をさらに熱処理することもできる。

このようにして、得られる全芳香族ヘテロ環状高分子繊維は、均一で、安定であり、かつ相間剥離することがない。また、繊維は内部組織が緻密化され、かつ均質化されており、機械的強度が向上し、ヤング率が高く、伸度が低い。

本発明に係る全芳香族ヘテロ環状高分子フィルムは、上記のような全芳香族ヘテロ環状高分子組成物をフィルム状に形成して得られる。

また、本発明に係るフィルムの製造方法においては、上記のような全芳香族ヘテロ環状高分子組成物

成物をフィルム状に成形した後、熱処理する。

このようなフィルムの成形方法としては、特に限定はされないが、上記の組成物をキャストする方法が用いられる。

このようにキャストしたフィルムを熱処理するが、この際、上記繊維の製造方法と同様の条件で行なうことができる。さらに、熱処理の前または後または両方に延伸を行なうこともできるし、さらに延伸を行なった後、得られた延伸フィルムをさらに熱処理することもできる。

このようにして得られた全芳香族ヘテロ環状高分子フィルムは、均一で、安定であり、相間剥離することがない。また、フィルムは内部組織が緻密化され、かつ均質化されており、機械的強度が向上し、ヤング率が高く、伸度が低い。

#### 発明の効果

本発明に係る全芳香族ヘテロ環状高分子組成物は、均一性に優れ、安定で、相分離しない。

また本発明に係る繊維またはフィルムは、相分離しない組成物を用いているため、均一性に優れ

ており、結晶性が高い。

さらに本発明の繊維またはフィルムの製造方法によれば、内部組織が緻密化され、かつ均質化された繊維またはフィルムが得られ、機械的強度が向上し、ヤング率が高く、伸度が低い繊維またはフィルムを製造することができる。

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 実施例上

##### 全芳香族ヘテロ環状高分子組成物の調製

###### (A B P B O の調製)

濃度8.5%のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を58.7gと、濃度115%のボリリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>ベース)140.0gとの混合物を、減圧下に100°Cにおいて4時間攪拌して、ボリリン酸溶液(PPA溶液)を調製した。

上記のPPA溶液198.7gと、161.9gの3-アミノ-4-ヒドロキシベンゾイックアシッド・ハイドロクロライド(AHDH)とを500mL

のレジンケトルに入れ、アルゴン気流下に50°Cにおいて一晩加熱した。ついで、減圧下に保ち7.0°Cで2.3時間加熱した。

その後、196.8gのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加して、この混合物中のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有率を88.6重量%にした。次いで、減圧下に保ちP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の脱ガスを行った。攪拌を3時間行った後に、100°Cに昇温し、この温度で減圧下に21時間保った。この混合物は、攪拌時、乳光特性を呈した。

次いで、この混合物をアルゴン中、115°Cで3時間加熱し、減圧下130°Cで2時間、170°Cで30分、190°Cで17時間加熱した。

この重合物の極限粘度は、12.0dL/g(メタシルホルン酸中、30°C)であった。

最終反応生成物のポリマー濃度は、19.0重量%であり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量は82.2%であった。

###### (PBOの調製)

濃度8.5%のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を40重量%と、濃度115%のボリリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>ベース)60重量%とを混合してP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有率が74.9%の

ポリリン酸溶液 (PPA 溶液) を調製した。

上記の PPA 溶液 8.8.6 g と、2.2.8.2 g の 4.6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジオール・ジハイドロクロライド (DAR) とを 2.0.0 ml のレジンケトル内で混合した。この混合物を攪拌した後、減圧下に 5.0 ~ 8.0 °C の温度に約 2.0 時間加熱することにより DAR から塩化水素を除いた。この化合物に 1.7.9.6 g のテレフタル酸 (TA) を添加し、さらに 6.1.2 g の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加して、この混合物中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の含有率を 8.7.2 重量 % にした。この混合物を、アルゴン気流下に油浴を用いて 10.0 °C で 1.5 時間攪拌した。加熱攪拌することによっては、混合液のバルク粘度の著しい上昇をみられなかった。

ついでこの混合液を激しく攪拌しながら、油浴の温度を 4.0 分以内に 10.0 °C から 17.8 °C に昇温し、この温度で 2.5 時間維持し、ついで 1 時間に以内に 18.5 °C にまで上昇させ、この温度で 2.5 時間反応させた。

上記のようにして、ポリ (p-フェニレンベンゾ

モー大量の水を含む繊維へ紡糸し、2.5 °C 2.4 時間水洗した。吐出圧力は 2.0.0 Kg/cm<sup>2</sup> であり、溶液のノズル通過平均流速は 3.5 × 1.0<sup>3</sup> cm/sec であった。

水洗後の糸中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は、0.0.0.2.1 重量 % にまで低下した。湿潤状態のまま評価したこの繊維の破断伸度は 1.2 0 % であった。

この繊維を水中から取り出し、8.0 °C で 1.2 時間乾燥した。乾燥糸の水分含有率は 0.0.1 重量 % であり、直徑は 3.2 μm であった。

#### 比較例 1、2

单一組成の A B P B O および P B O のメタンスルホン酸溶液について実施例 1 と同様にして紡糸を行ない、比較実験を行った。水洗後の A B P B O および P B O 糸中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は、0.0.0.2.1 重量 %、湿潤状態の繊維の破断伸度は A B P B O 糸で 6.0.5 %、P B O 糸で 1.0.0.5 %、8.0 °C で 1.2 時間乾燥した糸の水分含有率は 0.0.1 重量 % であった。これらの繊維について、強度、伸度、密度、X 線小角散乱能、繊維を 1.8 °C 折り

ビスオキサゾール）（PBO）を 1.3.6 重量 % 含有している反応液を得た。

この反応液の一部を取り出し、反応の際に調製した PPA 溶液を添加して充分に攪拌し PBO 濃度 3.5.2 重量 % の溶液を希釈調製した。この PBO の極限粘度は 1.1.1 dl/g (3.0 °C、メタノルホン酸) であった。

得られた上記の二種類のポリマー (A B P B O、PBO) をメタンスルホン酸を溶媒として用い、液晶相が観察されない状態で混合溶解した。両者の混合比は重量比で 1.0.0 / 4.3 であった。驚くべきことに、この溶液は非常に安定で 1 カ月以上静置しても相分離することなく均一混合状態であった。

#### 全芳香族ヘテロ環状高分子繊維

上記の溶液を以下のように紡糸して繊維を得た。溶液の粘度 (9.0 °C、すり速度 1 sec<sup>-1</sup>) は、1.0 \* ポイズであった。この溶液を押出し式紡糸装置を用いて乾燥式紡糸 (エーガチャップ 1.5 cm) で、大量の水を含む繊維浴へ紡糸し、2.5 °C で 2

曲げる操作を繰り返し行ない、切断までに要した折り曲げ回数等を測定した結果を表 1 に示す。

密度、X 線小角散乱能は緻密性、均質性の尺度として用い、折り曲げ回数は韧性の尺度として用いた。これらの結果、実施例 1 は比較例よりも韧性が優れている傾向にあることが認められる。これは A B P B O および P B O が極めて均一に分散した状態であることを示していると共に両者の混合によって分子間あるいは相境界間の滑りが起こり易くなった結果と得られる。

## 比較例 3, 4

ノズルを通過する紡糸原液の平均流速を、 $2 \times 10^3$ 、 $5 \times 10^3$  cm/secとした以外は、実施例1と同様にして紡糸を行ない繊維を得た。水洗後の糸中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は、0.0021 重量%、湿潤状態の繊維の破断伸度は 60.5%、80°C で 1.2 時間乾燥した糸の水分含有率は 0.01 重量% であった。これらの繊維について、強伸度、密度、X 線小角散乱能、繊維を 180° 折り曲げる操作を繰り返し行ない、切断までに要した折り曲げ回数等を測定した結果を表 2 に示す。密度、X 線小角散乱能は緻密性、均質性の尺度であり、折り曲げ回数は韧性の尺度である。実施例1と比較例3、4との間には韧性に明らかな違いが見られる。このことはノズルを通過する紡糸原液の適当な流速によって繊維内の分子凝集ドメイン構造が破壊され、韧性が向上することを示している。

\* 比較例1: ABPBO糸、比較例2: PBOK糸

表 1

	強度 g/d	伸度 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	X線小角散乱能 c/s	折り曲げ回数	強度 g/d	伸度 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	X線小角散乱能 c/s	折り曲げ回数
実施例1	9.5	8.3	1.442	350	108	$1.8 \times 10^3$ 以上				
比較例3	8.2	7.8	1.412	300	750	800				
比較例4	9.7	6.5	1.472	310	850	450				

\* ノズルを通過する紡糸原液の平均流速  
比較例1:  $2 \times 10^3$  cm/sec、比較例2:  $5 \times 10^3$  cm/sec

表 2

	強度 g/d	伸度 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	X線小角散乱能 c/s	折り曲げ回数
実施例1	9.5	8.3	1.442	350	108
比較例3	8.2	7.8	1.412	300	750
比較例4	9.7	6.5	1.472	310	850

\* ノズルを通過する紡糸原液の平均流速  
比較例1:  $2 \times 10^3$  cm/sec、比較例2:  $5 \times 10^3$  cm/sec

## 実施例 2 ~ 6 および比較例 5 ~ 6

実施例1において得られた繊維を熱処理し、熱処理の効果を比較した。結果を表 3 に示す。熱処理温度が、本発明における好ましい熱処理温度の下限である 400°C より低い 350°C では熱処理時間を 30 分以上長くしても熱処理効果が小さいことが明らかである。また熱処理温度が本発明における好ましい熱処理温度の上限である 550°C より高い 575°C では熱処理時間を 1.5 分にしても熱分解が起こり繊維の劣化が始まることがわかる。

## 実施例 7～9 および比較例 7～8

実施例 1において得られた繊維を高温短時間熱処理し、熱処理の効果を比較した。結果を表 4 に示す。得られた繊維の特性を実施例 2～6 や比較例 3～4 について行ったと同様の方法で比較した。これらの結果、本発明の処理高温でも短時間熱処理によって熱分解を起こさず充分な熱処理の効果を上げることができることが分かる。

表 3

	熱處理 温度℃	強度 2/d N/mm <sup>2</sup>	伸度 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	X線小角散乱比 c/s	折り曲げ回数 c	熱處理 温度℃	強度 2/d N/mm <sup>2</sup>	伸度 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	X線小角散乱比 c/s	折り曲げ回数 c			
実施例 1	-	9.5	8.3	1.412	350	108	1.8 × 10 <sup>4</sup> 以上	-	9.5	8.3	1.412	350	108		
実施例 2	400	10.5	9.7	1.400	400	10.5	1.8 × 10 <sup>4</sup> 以上	400	10.5	9.7	1.400	380	107		
実施例 3	450	5.9	11.9	5.5	1.400	420	2.1 × 10 <sup>4</sup> 以上	450	5.9	11.9	5.5	1.400	380		
実施例 4	500	3.9	12.9	3.5	1.400	430	2.2 × 10 <sup>4</sup> 以上	500	3.9	12.9	3.5	1.400	378		
実施例 5	525	2.5	13.0	2.5	1.491	450	2.3 × 10 <sup>4</sup> 以上	525	2.5	13.0	2.5	1.491	378		
実施例 6	550	1.0	13.0	2.5	1.491	460	2.3 × 10 <sup>4</sup> 以上	550	1.0	13.0	2.5	1.491	375		
比較例 3	300	30.9	9.6	8.2	1.412	360	1.02	1.8 × 10 <sup>4</sup> 以上	300	30.9	9.6	8.2	1.412	360	
比較例 8	575	1.5	59	6.3	1.5	1.491	250	220	300	1.5	59	6.3	1.5	1.491	250

表 4

	熱處理 温度℃	強度 2/d N/mm <sup>2</sup>	伸度 %	密度 g/cm <sup>3</sup>	X線小角散乱比 c/s	折り曲げ回数 c
実施例 7	575	20	3.5	1.489	450	85
実施例 8	600	15	4.0	1.490	430	80
実施例 9	650	10	3.8	1.491	470	83
比較例 7	600	60	5.6	1.3	1.472	370
比較例 8	700	50	8.5	4.5	1.473	380
比較例 8	700	50	8.5	4.5	1.473	380
比較例 8	700	50	8.5	4.5	1.473	380
比較例 8	700	50	8.5	4.5	1.473	380

## 実施例 10～15

実施例 1 と同様の方法で得られた A B P B O および P B O を種々の割合で混合した。この溶液を実施例 1 に記載の方法と同様のプロセスで紡糸を行ない繊維を得た。これらの繊維の性質を表 5 に示す。通常の単純なポリマーブレンドとは異なりブレンドによって性質を劣化させることなく P B O の長所を発現させた A B P B O / P B O 繊維が得られることが明らかである。

表 5

混 合 構 成 ABPB0/PB0	強 度 g / d	伸 度 %	密 度 g / cm <sup>3</sup>	ツリ率 g / d	X線小角散乱強 c / s	折り曲げ回数 c	
						c / s	c
実施例1 100/ 43	9.5	8.3	1.442	350	108	1.8 × 10 <sup>4</sup>	以上
実施例10 100/ 20	9.3	8.0	1.440	300	187	1.0 × 10 <sup>4</sup>	以上
実施例11 100/ 50	10.1	7.5	1.441	350	100	1.9 × 10 <sup>4</sup>	以上
実施例12 100/ 75	10.2	7.3	1.443	360	109	1.9 × 10 <sup>4</sup>	以上
実施例13 100/100	10.1	7.2	1.441	360	108	1.85 × 10 <sup>4</sup>	以上
実施例14 100/150	10.0	7.5	1.439	360	125	1.6 × 10 <sup>4</sup>	以上
実施例15 100/200	10.1	7.3	1.440	350	130	1.6 × 10 <sup>4</sup>	以上